

Olajszennyezett Vizek Tisztítása Ózonos Előkezeléssel Kombinált Membránszűréssel - Analitikai Problémák

Purification of Oil Contaminated Waters by Ozonation/Membrane Filtration Method - Analytical Aspects

Veréb Gábor, Sulumán Ádám, Kovács Ildikó, Kertész Szabolcs, Beszédes Sándor, Hodúr Cecília, László Zsuzsanna

*Szegedi Tudományegyetem, Mérnöki Kar, Folyamatmérnöki Intézet,
6725 Szeged, Moszkvai krt. 9.; *e-mail: verebg@mk.u-szeged.hu*

1. Abstract

In the present study different type of analytic methods were applied for the description of the performance of ozonation/membrane filtration combined water purification method in case of oil contaminated water. The investigated micro- and ultra- (PVDF) membranes were not enough effective to the purification of oil contaminated waters. However a short ozonation pre-treatment increased effectively the elimination efficiency in the aspect of extractable oil content. Results highlighted that the decreased values of extractable oil content and chemical oxygen demand do not necessarily mean the reduced quantity of organic contaminants. Moreover, ozonation pre-treatment increased the total organic carbon content of the permeate. The present study highlighted that differences of applied analytic methods can results different conclusions in case of purification of oil contaminated waters.

2. Bevezetés

Magyarország vízfelhasználásának jelentős részét mélységi vizek kitermeléséből fedezi, melyek szennyeződései közül potenciális veszélyforrást jelentenek a kis koncentrációban jelen lévő ásványi olaj eredetű szennyezések. Az olajos szennyezések az ipari tevékenységek következtében is egyre fokozódó problémát jelentenek. Ezen szennyezések nem távolíthatók el hatékonyan a hagyományos vízkezelési eljárásokkal, sőt esetenként a kezelés során akár az eredetnél károsabb vegyületek is keletkezhetnek, mint például a klóros fertőtlenítés során keletkező klórozott szerves vegyületek [1].

Az alternatív vízkezelési eljárások közül mind a membránszeparáció, mind a nagyhatékonyságú oxidációs eljárások („AOPs”) igen ígéretesek. A membránszűrés előnye, hogy nincs vegyszerigénye, nem történik kémiai átalakulás, így nem képződnek káros melléktermékek. Ugyanakkor az oldott szennyeződések eltávolítására csak az igen kicsiny pórusátmérővel rendelkező „ultra- és nanoszűrők” alkalmazhatóak, melyek azonban extrém magas nyomást igényelnek, ami korlátot szab a gazdaságos alkalmazhatóságnak. Az AOPs előnye hogy a szerves szennyezők széles körét képesek oxidálni, egyes esetekben akár a klasszikus értelemben vett kémiai adalékok hozzáadása nélkül (pl.: fotolízis, fotokatalízis, ózonozás), és elegendő időt biztosítva akár a teljes mineralizáció is elérhető. Hátrányként megemlítendő, hogy nagy szervesanyag tartalom esetén meglehetősen költséges az eljárás. Megoldást jelenthet a mikroszűrés és nagyhatékonyságú oxidációs eljárások kombinációja. A nagyhatékonyságú oxidációs eljárások a membráneltömődés mértékét is befolyásolhatják pl. az oldott anyag hidrofób jellegének csökkenésével [2], illetve a szűrendő komponensek méretének változtatásával [3]. Jelen munkánkban kis mennyiségű kőolajjal ($c_{\text{kőolaj}}=100$ ppm) szennyezett víz tisztíthatóságát vizsgáltuk ózonos előkezelés, és mikroszűrés kombinálásával.

3. Alkalmazott anyagok és módszerek

A modellszennyvíz előállításához desztillált vizet és kőolajat (MOL – algyői olajmező nyers kezeletlen ásványi olaja) használtunk fel ($c_{\text{kőolaj}}=100$ ppm). A modell szennyvizeket ($V=500$ mL) ultrahangos kezeléssel homogenizáltuk (HIELSCHER UP200S - maximális

amplitúdó, teljes ciklusidő, $t=6$ perc). Megjegyzendő, hogy a „csak” ultrahangos kezeléssel homogenizált emulzió olajtartalmának egy része gyorsan szétvált, így vizsgálatainkhoz csak az alsó, stabil fázist használtuk fel.

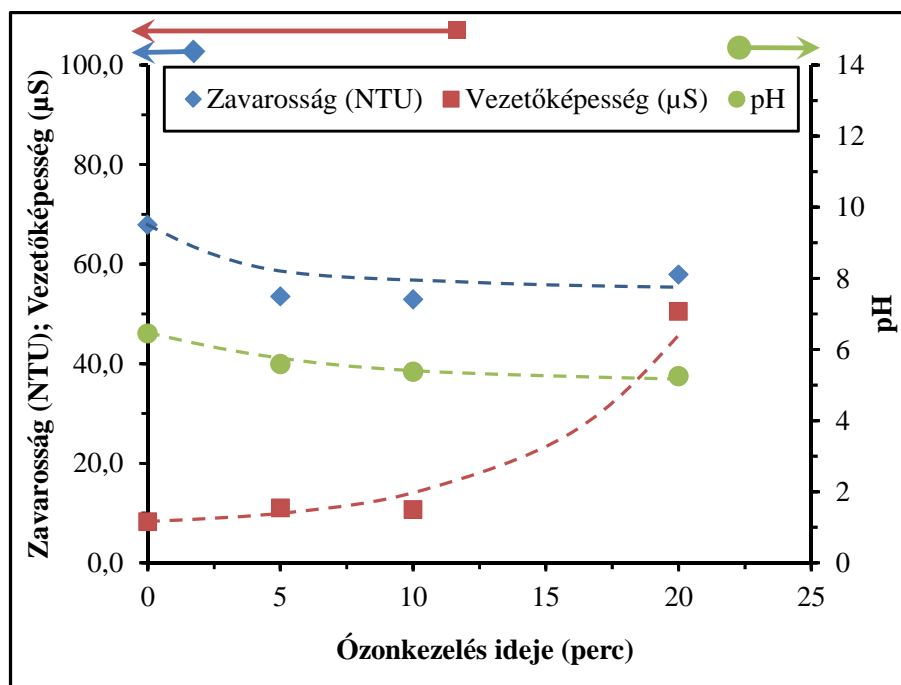
A kezelendő, és a kezelt vizek zavarosságát (*HACH 2100N*), vezetőképességét (*CONSORT C535*), pH-ját (*CONSORT C535*), kémiai oxigénigényét (*LOVIBOND ET 108* roncsoló és fotométer – kálium dikromátos meghatározás), extrahálható olajtartalmát (*WILKS* - InfraCal TOG/TPH analizátor; 20 perc extrahálás hexánnal) és teljes szerves széntartalmát (*TELEDYNE TEKMAR*) vizsgáltuk.

Az ózont tiszta oxigénből (*LINDE*, tisztaság: 3.0) állítottuk elő csendes elektromos kisüléssel elven működő ózon generátorral (*WEDECO* - Ozomatic Modular 4). Az emulziót tartalmazó elnyeletőedénybe - folyamatos mágneses kevertetés mellett - állandó (1 L/perc) térfogatárammal vezettük be az ózont tartalmazó oxigént. Az elnyeletőedénybe történő belépés előtt, illetve kilépés után átáramlásos küvettában spektrofotométerrel (*WPA LIGHTWAVE S2000*) mértük az ózon koncentrációját, amiből (a térfogatáram ismeretében) kiszámítottuk a különböző idejű ózonkezelések során a kezelt vízben elnyelődő ózon mennyiségét.

A membránszűréshez egy kevertetett cellás membránszűrő berendezést (*MERCK MILLIPORE* – *XFUF04701*) használtunk ($P=0,1$ MPa – nitrogén palackból, keverési sebesség: 50 rpm, szűrőfelület: 40 cm^2). A betáplált szennyvíz minden esetben 50 mL volt, és a mérést 40 mL permeátum átáramlásáig folytattuk (sűrítési arány: $VRR=5$). Az alkalmazott hidrofób membránokat (PVDF - $0,5\text{ }\mu\text{m}$ illetve PVDF - 30kDa) felhasználás előtt min. 24 óráig áztattuk desztillált vízben.

4. Kísérleti eredmények és kiértékelésük

Először az ózonkezelés modellszennyvízre gyakorolt hatását vizsgáltuk. A nem kezelt, illetve az 5, 10, 20 perces ózonkezelte vizek zavarosságát, vezetőképességét és pH értékeit mutatja be az 1. ábra.

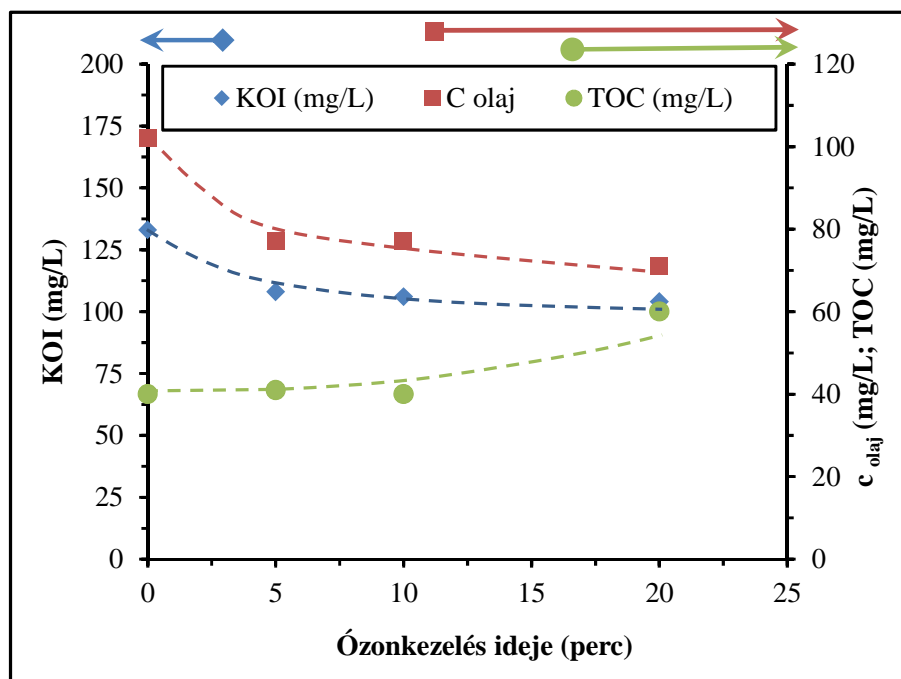


1. ábra. Az olajszennyezett víz zavarosságának, vezetőképességének és kémhatásának alakulása az ózonkezelés során

Az ózonkezelés hatására a kezelt víz zavarossága már az első 5 percben kb. 20%-kal csökkent, de a 10 illetve 20 perces kezelt vizek esetén már nem tapasztaltunk további

csökkenést. A csökkenés azzal magyarázható, hogy az oxidáció hatására poláris vegyületek keletkeznek, amelyek megváltoztathatják a cseppek felületi töltését. A cseppek megváltozott anyagi minősége, alakja és mérete megváltoztatja a fényszórást, feltehetően stabilizálja a cseppeket, így befolyásolva a zavarosságot [4]. A vezetőképesség az ózonkezelés hatására nőtt, míg a pH csökkent, mivel az oxidáció hatására a szénhidrogénekből szerves savak és ionok keletkezhetnek [5, 6].

A szennyezés-csökkentés mértékének jellemzésére mértük az extrahálható olajtartalmat, a kémiai oxigénigényt, és teljes szerves széntartalmat is (2. ábra).



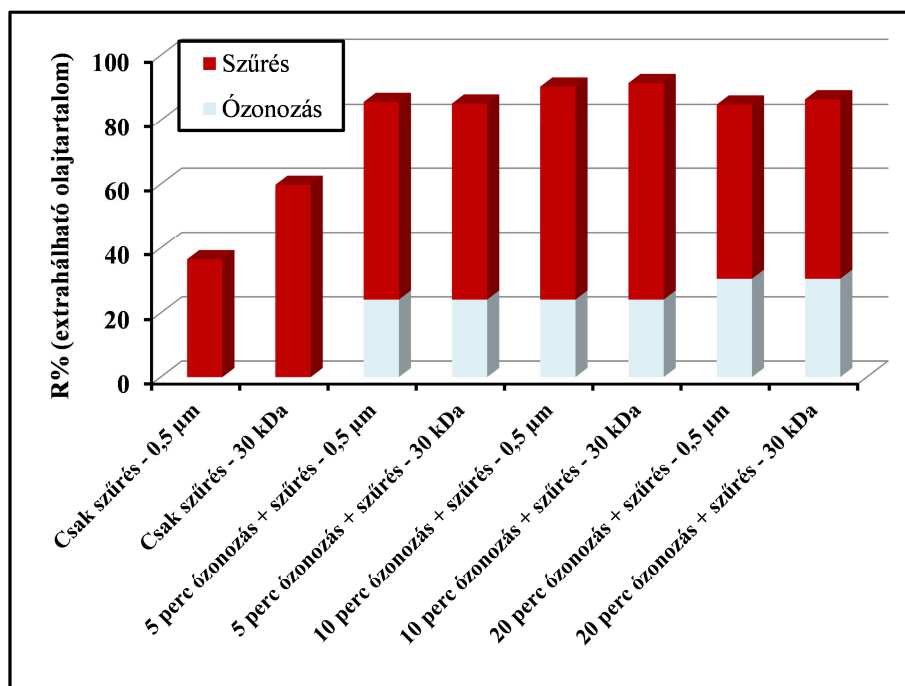
2. ábra. Az olajszennyezett víz kémiai oxigénigényének (KOI), extrahálható olajtartalmának (c olaj), és összes szerves széntartalmának (TOC) alakulása az ózonkezelés során

A hexánnal extrahálható olajtartalom csökkent az ózonkezelés hatására, ami részben a tényleges szervesanyag-bontással magyarázható, ugyanakkor az apoláros molekulák oxidációja poláris szerves vegyületek (pl. szerves savak) keletkezéséhez vezet, melyeknek jobb a vízzoldhatósága, ezáltal kisebb arányban jutnak át az extrakció során a szerves fázisba. A kémiai oxigénigény (KOI) az extrahálható olajtartalommal együtt természetesen ugyancsak csökkent az elnyelt ózon mennyiségének növelésével (az oxidáció előrehaladtával). Megjegyzendő azonban, hogy az összes olajtartalom alapján jóval magasabb (~ 350 mg/L) kezdeti kémiai oxigénigényt várnánk, a stabil emulziót képző vizes fázis kémiai oxigénigénye azonban jelentősen kisebb volt, ami a vízben rosszul oldódó szénhidrogének vízfelszínen való kiválásával magyarázható. Az ózonkezelés hatására azonban stabilizálódhat az emulzió a jelen levő szerves sav- és iontartalom növekedése miatt, ami magyarázatot adhat az ózonkezelés során tapasztalt teljes szerves széntartalom (TOC) növekedésére.

Következőekben az ózonnal nem kezelt olajos emulziót mikroszűréssel és ultraszűréssel kezeltük. A 0,5 μm pórusátmérőjű membrán esetén az áteresztőképesség ~50%-kal csökkent a VRR=5 sűrítési arány eléréséig, míg a 30 kDa pórusátmérőjű membrán esetén ~80 %-kal. A szűrési időkben is jelentős különbségek voltak: a „PVDF - 0,5 μm ” membrán esetén, a szűrés 9 percet, a kisebb pórusátmérőjű membránnál 56 percet vett igénybe. Ennek oka (túl azon, hogy az ultraszűrő membrán kezdeti fluxus értéke mindössze ~25%-a a mikroszűrő membránon mért fluxus értéknek), hogy a kisebb pórusátmérőjű membrán esetén az olajcseppek nagyobb eltömődést okoztak. Ezt alátámasztják a fluxusértékek időbeni

alakulására illesztett eltömődési modellek is melyek közül a mikroszűrő membrán esetében az iszaplepeny szűrés modellje, az ultraszűrő membrán esetében a pórusos eltömődés modellje adta a legjobb illeszkedést. A mikroszűrő membrán esetében az ózonos előkezelések (5,10, 20 perc) nem befolyásolták számottevően a fluxus értékeket. A kezdeti fluxus értékekre az ultraszűrés esetén sem volt befolyással az ózonos előkezelés, azonban jelentősen csökkent az eltömődés mértéke. A korábbi ~80%-os fluxus csökkenés helyett mindösszesen 24-35%-os csökkenést mértünk az ózonnal előkezelt olajszennyezett vizek ultraszűrése során (a már említett VRR=5 sűrítési arány eléréséig). Egy lehetséges magyarázat lehet, hogy az ózonkezelés során olyan átmeneti termékek (pl. ózonidok) keletkezhetnek, amelyek az olajcseppeket merevebbé, kevésbé rugalmassá teszik, ezáltal kevésbé lesznek képesek „bepréselődni” a pórusokba.

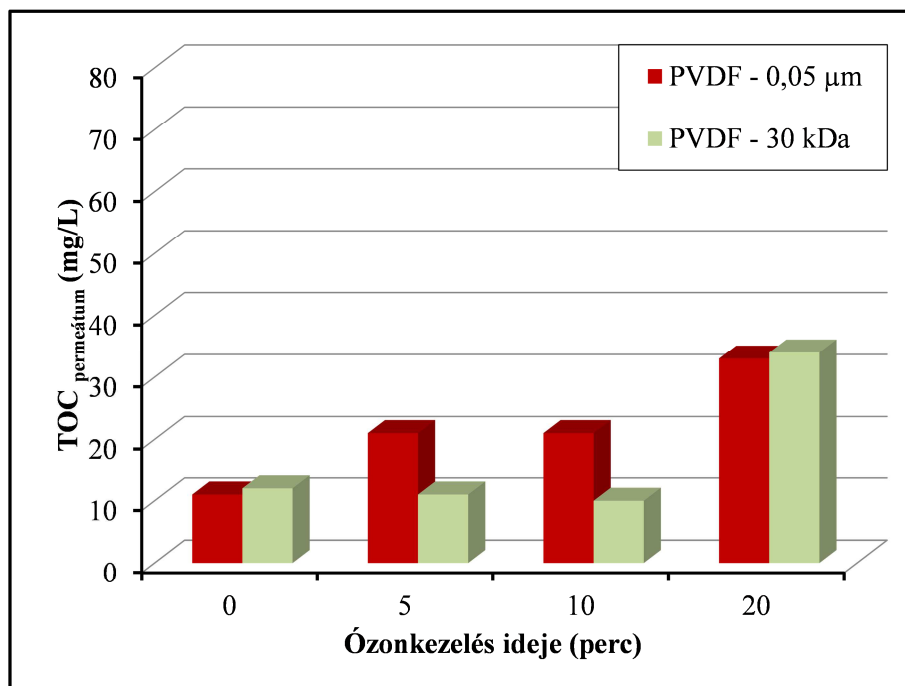
A következőkben azt vizsgáltuk, hogyan változik a szűréssel eltávolítható szennyezőanyag mennyisége az ózonos előkezelés hatására (3. és 4. ábra).



3. ábra. Az ózonos kezelés és membránszűrés hatása az extrahálható olajtartalomra

Az ózonos kezelés a mikroszűrés esetén jelentősen megnövelte a szűréssel eltávolítható olajtartalmat (~36%-ról ~62%-ra emelkedett az eltávolítás hatásfoka), ugyanakkor az ultraszűrő membrán esetében nem volt jelentős hatása. A 3. ábrán látható, hogy az előoxidáció és a membránszűrés kombinálásával mindkét membrán esetében 80-90% körüli eltávolítási hatékonyságot mértünk az extrahálható olajtartalom értékére (az előkezelés ideje nem befolyásolta jelentősen az eltávolítás hatékonyságát). Érdekes továbbá az is, hogy az előkezelt minták esetében a mikroszűrő és az ultraszűrő membrán visszatartása között nincs jelentős eltérés.

Megmértük továbbá a permeátumok összes szerves széntartalmát is, és azt tapasztaltuk, hogy az extrahálható olajtartalom csökkenése ellenére a permeátumban jelen lévő összes szerves szennyezőanyag mennyisége megnőtt az ózonkezelés hatására (4. ábra). Ezen eredmények is alátámasztják, hogy az ózonnal kezelt oldatokban a kis szénatomszámú, vízben jól oldódó szerves vegyületek mennyisége megnőtt.



4. ábra. Az ózonos kezelés és membránszűrés hatása a szűrlet összes szerves széntartalmára

6. Következtetések

Összességében megállapítható, hogy az alkalmazott mikro- illetve ultraszűrő membránok (PVDF – 0,5 µm és 30 kDa) önmagukban nem mutattak nagy olajvisszatartást (az alkalmazott kísérleti körülmények között), azonban már rövid idejű ózonos előkezelés alkalmazásával is jelentősen növelhető az extrahálható olajtartalom eltávolításának hatékonysága. Az eredmények ugyanakkor egyértelműen rávilágítanak arra a tényre, hogy az extrahálható olajtartalom, és a kémiai oxigénigény csökkenése nem feltétlenül jelenti a szervesanyag tartalom csökkenését. Ellenkezőleg, az ózonos előkezelés hatására a teljes szerves széntartalom megnőtt a szűrletekben. Fontos eredménye a munkának, hogy rávilágít arra a tényre, hogy az olaj/víz emulziók kezelésének vizsgálatánál, eltérő analitikai módszerek alkalmazása akár eltérő következtetések levonását eredményezheti hasonló (vagy akár megegyező) kísérleti körülmények ellenére. Továbbá felhívja a figyelmet az olaj/víz emulziók instabilitásának problémájára, ami tovább nehezíti a helyes következtetések levonását.

Köszönetnyilvánítás

A munka a Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával készült. A szerzők hálásak továbbá a Nemzeti Kutatási, Fejlesztési és Innovációs Hivatal által biztosított anyagi támogatásért (NKFI témaszám K112096 és K105021) is.

Irodalomjegyzék

- [1] S.D. Richardson, M. Plewa, E.D. Wagner, R. Schoeny, D.M. DeMarini, Mutat. Res.-Rev. Mutat. Res. 636. (2007) 178.
- [2] S. Geluwe, L. Braeken, B. Van der Bruggen, Water Research, 45. (2011) 3551.
- [3] Zs. László, Sz. Kertész, E. Mlinkovics, C. Hodúr, Sep. Sci. and Techn. 42 (2007) 1627.
- [4] P. Kundu, A. Agrawal, H. Mateen, I.M. Mishra, Chem. Eng. Science 102. (2013) 176.
- [5] L.R. Morrow, W.K. Martir, H. Aghazeynali, Wright D.E. US Patent No. 5.868.945 (1999)
- [6] C. Chen, L. Wei, X. Guo, S. Guo, G. Yan, Fuel Proc. Techn. 124. (2014) 165.

Kézműves és Kisüzemi Sörök Antioxidáns Kapacitásának Vizsgálata és Annak Függése a Sör Minőségi Jellemzőitől

Czura Bence¹, Papp Nóra², Stefanovits-Bányai Éva²,
Hegyesné Vecseri Beáta¹

¹ BCE, Élelmiszertudományi Kar, Sör- és Szeszzipari Tanszék, Budapest,

² BCE, Élelmiszertudományi Kar, Alkalmazott Kémia Tanszék, Budapest

email: bence.czura@uni-corvinus.hu

ABSTRACT

The market of craft beers is growing nowadays and there are many types and technologies, which can make positive or negative effects on the antioxidant capacity of beers. We used 10 different beers in our experiment, included Hungarian and foreign products. We made the measurements with two methods, contained TPC (Total Polyphenol Content) and FRAP (Ferric Reducing Ability of Plasma) methods. The ale samples ranged between 3.5-5.5 mmol GA/L and the lagers between 1.8-4.0 mmol GAE/L. The FRAP values were among 1.6-3.1 mmol AAE/L by ale beers and 0.8-2.5 by lager products. We measured different analytical parameters which can influence the antioxidant capacity of beers. First of all, the beers with higher original extract were mainly ale beers and lower Balling degree were shown by the lagers, and it has been proved by previous researches that the high original extract can increase the antioxidant capacity. The lighter colour, namely the light beers showed lower results compared to the brown/black samples. At last the unpasteurized beers declared nearly higher antioxidant capacity than the unpasteurized products.

BEVEZETÉS

Az egészséges táplálkozás manapság egyre nagyobb szerepet tölt be a mindennapi emberek életében. Ebben elengedhetetlen szerepe van az antioxidánsoknak, melyek többek között a szabad gyökök elleni küzdelemben töltnek be fontos szerepet. Az utóbbi 1-2 évtizedben egyre nagyobb figyelmet kap, hogy a sör egy olyan élelmiszer, amely nagy mértékben tartalmaz antioxidánsokat [1][2], amely így pozitív hatásokkal rendelkezik élettani szempontból [3].

A sörök antioxidáns-tartalma főképpen az alapanyagokból származik, a malátából és a komlóból, valamint kis részben az élesztőből [4]. Ezek az antioxidánsok lehetnek polifenolok (fenolos savak, flavonoidok) illetve prenilált kalkonok. Számos tanulmányban vizsgálták már a sörök teljes antioxidáns kapacitását in vitro [1] [6]. További kutatások és becslések alapján, az erjesztés típusa, a magasabb extrakttartalom, az élesztő jelenléte a kész sörben, a sör színe illetve a hőkezelés alkalmazása befolyásolhatja a sörök antioxidáns kapacitását.

Megállapították, hogy a sörben lévő polifenolok, már a sör elfogyasztását követő 30. percben detektálhatók voltak a vérplazmában, ami egy felszívó mechanizmus léteire utal az emésztőrendszer felső traktusában [2]. Azonban további tisztázásra van szükség ezen antioxidáns vegyületek kinetikus kezelésével kapcsolatban, beleértve az abszorpció idejét és helyét illetve figyelembe véve az etanol hatását az anyagcsere útjukra [5] [6].

Kísérletünk célja az volt, hogy a fent említett minőségi jellemzők és egyéb paraméterek (erjesztés típusa, szín, extrakttartalom, hőkezelés, élesztőtartalom) analízise után meg tudjuk határozni melyek azok, amelyek pozitívan és negatívan befolyásolják az antioxidáns kapacitást a sörben.

ANYAG ÉS MÓDSZER

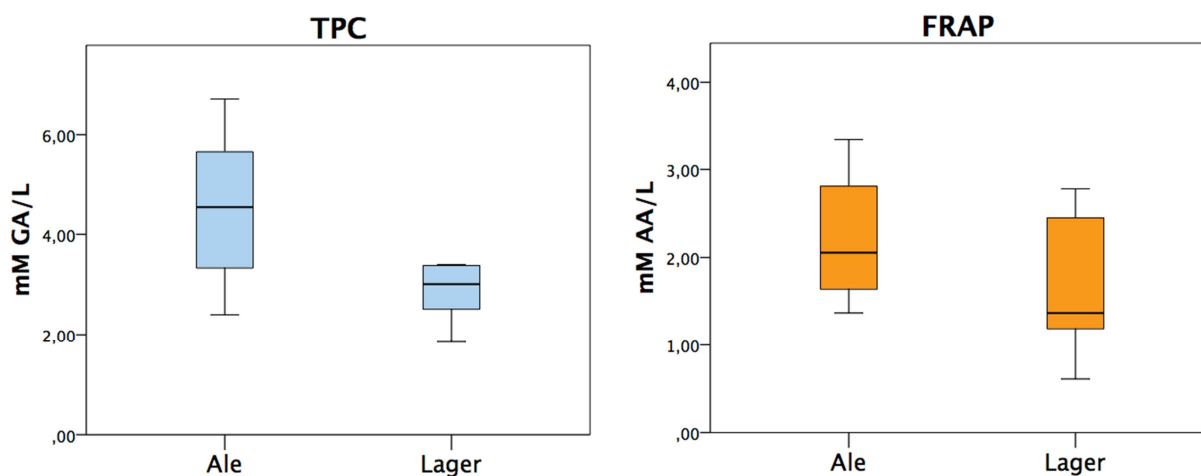
Kísérletünkben 10 különböző magyar illetve külföldi, kisüzemi sörfőzdék termékeit hasonlítottuk össze, amelynek során két különböző módszerrel vizsgáltuk meg az antioxidáns kapacitásukat, és analízist végeztünk a sörök általánosan mérendő analitikai paramétereire. Az összes polifenol-tartalmat (TPC - Total Phenolic Content) [7] szerint határoztuk meg, ahol Folin-Ciocalteu reagenst használtunk, míg a (FRAP – Ferric Reducing Antioxidant Power) minta vasredukáló képességén alapuló antioxidáns kapacitás meghatározó módszernél [8] szerint mértünk. Az eredményeket mmol GSE/L dimenzióban adtuk meg mind a TPC módszernél, és ASE/L dimenzióban a FRAP módszernél. A söranalitikai mérések során meghatároztuk a minták eredeti extrakttartalmát és a színét is. A színmeghatározás spektrofotometriás módszerrel történt, 450 nm-en, amiből kiszámítottuk a sör EBC színértékét. Az eredeti extrakttartalmat Anton Paar DMA 4500-as sűrűségmérővel és azzal összekapcsolt söranalizátorral mértük meg.

EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKEKELÉSÜK

Az antioxidáns kapacitás vizsgálatok során kapott eredményeink összhangban állnak a különböző szakirodalmi példákkal [9] [10]. Ennek megfelelően a felsőerjesztésű (ale) sörök mind a két módszernél (TPC, FRAP) nagyobb antioxidáns kapacitással rendelkeztek mint az alsóerjesztésű (lager) minták.

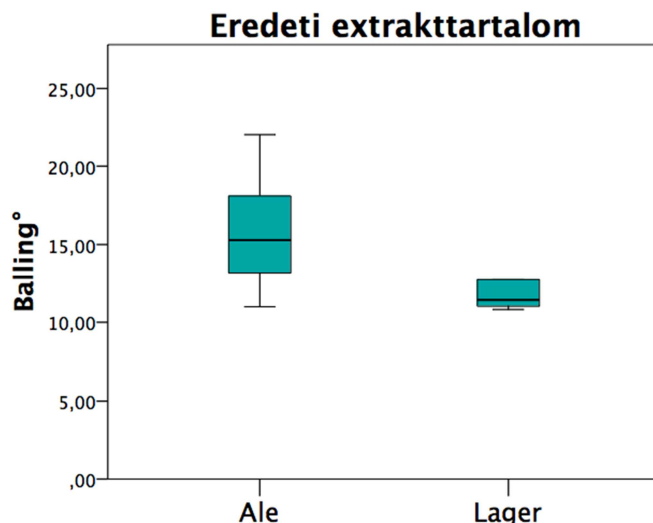
Az eredmények a TPC vizsgálat során az ale típusúaknál 3,5 és 5,5 mmol GSE/L érték között mozogtak, a lagereknél ez a határ 1,8 és 4,0 mmol GSE/L értékeknél húzható meg.

A FRAP módszernél az ale sörök 1,6 és 3,1 mmol ASE/L közé estek, míg a lagerek némileg kisebb eredményt értek el, amely 0,8 és 2,5 mmol ASE/L közé tehető. Ezek az adatok az 1. ábrán kerültek megjelenítésre.



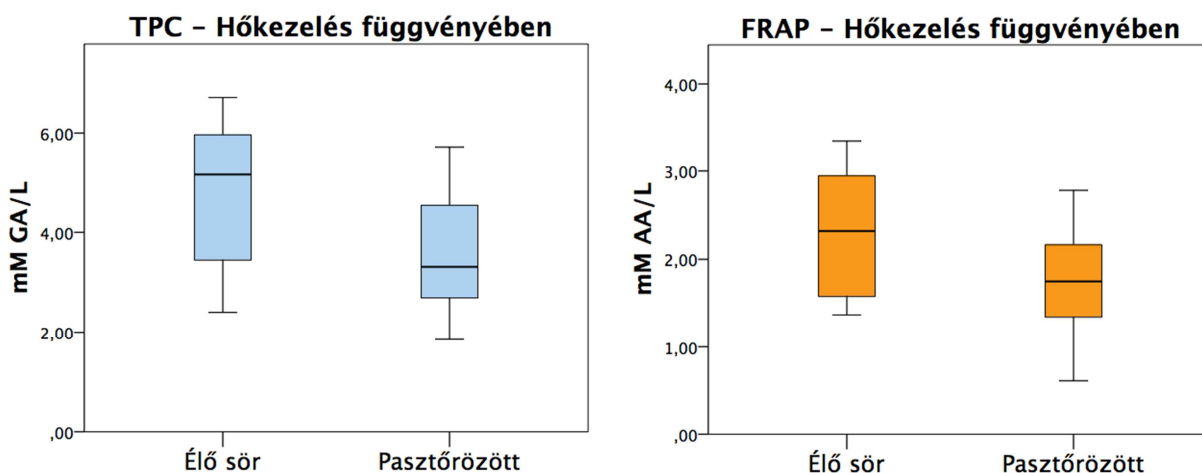
1. ábra. A TPC és a FRAP módszer eredményei a felső- és alsóerjesztésű söröknél.

A söranalitikai mérések során kapott eredmények azt mutatták, hogy a felsőerjesztésű sörök eredeti extrakttartalmai nagyobbak voltak a lager sörökénél. Ezt a 2. ábra mutatja, miszerint az ale sörök 14,2 és 17,5 Balling fok közötti értékekkel rendelkeznek, addig a lager minták 10,8 és 12,8 között helyezkednek el. A szakirodalmi adatok szerint az eredeti extrakttartalom pozitívan befolyásolhatja az antioxidáns kapacitást [11], amelynek megfelelnek az általunk kapott eredmények.



2. ábra. Az eredeti extrakttartalom mérés eredményei a felső- és alsóerjesztésű sörökben.

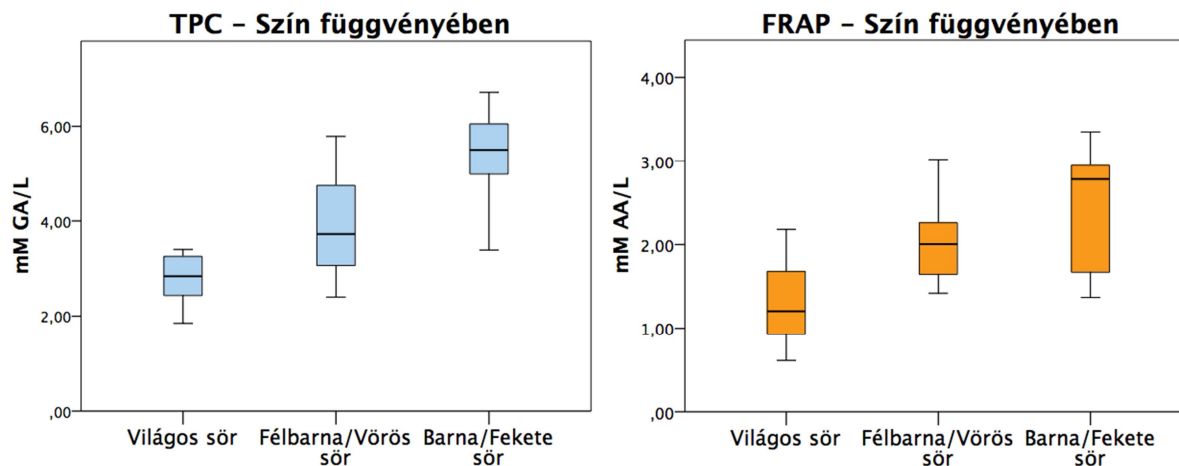
Vizsgáltuk továbbá a eltérést a hőkezelésen átesett és a hőkezelés nélkül forgalomba hozott sörök között. A sörben található enzimekre, antioxidánsokra aktivitására a szakirodalmi példák alapján befolyással lehet a hőkezelés. Ezt alátámasztja a kísérletünk során kapott eredmény, mint hogy az élő sörök magasabb antioxidáns kapacitással rendelkeztek, mint a két mérési módszernél. Az élő sörök a TPC esetében átlagban 4,1 és 5,8 mmol GSE/L között helyezkedtek el, míg a pasztörözött minták 3,1 és 4,2 mmol GSE/L között. Ez az arány a FRAP módszer esetében is nagyjából azonos, ugyanis az élő sörök 1,8 és 2,8 mmol ASE/L közé estek, a pasztörözöttek pedig 1,5 és 2,2 mmol ASE/L közé. Ezek az eredmények a 3. ábrán láthatók.



3. ábra. A TPC és FRAP módszer eredményei a hőkezelés függvényében.

A nagyüzemi sörökhöz hasonlóan a kézműves söröknél is azt tapasztaltuk, hogy a nagyobb EBC színértékkel rendelkező söröknél nagyobb antioxidáns kapacitás várható [1] [10] [12]. Ennél a vizsgálatnál 3 különböző csoportra (világos, félbarna/vörös, barna/fekete) osztottuk a söröket a Magyar Élelmiszerkönyv szerint, és a 4. ábrán közöljük az eredményeket. Mind a TPC mind a FRAP módszernél esetében a világostól az egyre sötétedő sörmintákig az

antioxidáns kapacitás egy növekvő trendet mutat, mely szerint így világosabb sörök rendelkeznek a legalacsonyabbal (TPC: 2,2-3,3 mmol GSE/L; FRAP: 0,8-1,5 mmol ASE/L), középen a félbarna és vörös sörök helyezkednek el, (TPC: 3,0-4,5 mmol GSE/L, FRAP: 1,8-2,1 mmol ASE/L), míg a legnagyobb antioxidáns kapacitással a barna és a fekete sörök rendelkeznek (TPC: 4,5-5,8 mmol GSE/L, FRAP 1,8-2,8 mmol ASE/L).



4. ábra. A TPC és FRAP módszer eredményei a sörök színének függvényében.

KÖVETKEZETÉSEK

A hazai és külföldi előállítású kézműves és kisüzemi sörök vizsgálata során megállapítottuk, hogy hasonló trend figyelhető meg az antioxidáns kapacitásban, erjesztés típusa és a színek függvényében. Ahogy a szakirodalmi áttekintés során kiderült, úgy a kísérletünk során is alátámasztottuk, hogy a sötétebb szín, a magasabb extrakttartalom pozitívan befolyásolja az antioxidáns kapacitást, és mivel ezek a sörök gyakran ale típusúak, ezért ez okozhatja a különbséget a felső- és alsóerjesztésű minták között.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1].Montanari L., Perretti G., Natella F., Guidi A., Fantozzi P. (1999). Organic and Phenolic Acids in Beer. *LWT – Food Science and Technology*, 32:535
- [2].Nardini M., Natella F., Scaccini C., Ghiselli A. (2006). Phenolic acids from beer are absorbed and extensively metabolized in humans. *The Journal of Nutritional Biochemistry*, 17:14-22
- [3].Halliwell B., Gutteridge JM. (1995). The definition and measurement of antioxidants in biological systems. *Free Radic Biol Med.*, 18(1): 125-126
- [4].Gerhäuser C. (2005). Beer constituents as potential cancer chemopreventive agents. *European Journal of Cancer*, 41: 1941-1954
- [5].Preedy V.R., Iacomino G., Tedesco I., Russo G.L. (2009). Beer in Health and Disease Prevention. 47: 483-490
- [6].Vinson J.A., Mandarano M., Hirst M., Trevithick J.R., Bose P. (2003). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 5528-5533
- [7].Singleton V.L., Rossi J.A., (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdc-phosphotungstic acid reagents. *Am. J. Enol. Viticult.*, 16: 144–158.
- [8].Benzie I.F.F., Strain J.J. (1996). The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of "antioxidant power": The FRAP assay. *Anal. Biochem.*, 239: 70–76.
- [9].Tafulo P.A.R., Queirós R.B., Delerue-Matos C.M., Ferreira Sales M.G. (2010). Control and comparison of the antioxidant capacity of beers. *Food Research International*, 43: 1702-1709

- [10]. Zhao H., Chen W., Lu J., Zhao M. (2010). Phenolic profiles and antioxidant activities of commercial beers. *Food Chemistry*, 119:1150-1158
- [11]. Zhao H. (2014). Endogenous Antioxidants and Antioxidant Activities of Beers. *Processing and Impact on Antioxidants in Beverages*, 15-24
- [12]. Lugasi A. (2003). Polyphenol content and antioxidant properties of beer. *Acta Alimentaria*, 32 (2): 181-192